



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 260 646 A1

4(51) A 01 N 55/02  
 A 01 N 39/02  
 A 01 N 31/14  
 A 01 N 33/08  
 A 01 N 33/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP A 01 N / 303 124 1	(22)	26.05.87	(44)	05.10.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD
(72)	Göttschel, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolter, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Naumann, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Baar, Alfred, DD

---

(54) **Herbizide Mittel auf Basis wasserlöslicher Kupferkomplexe**

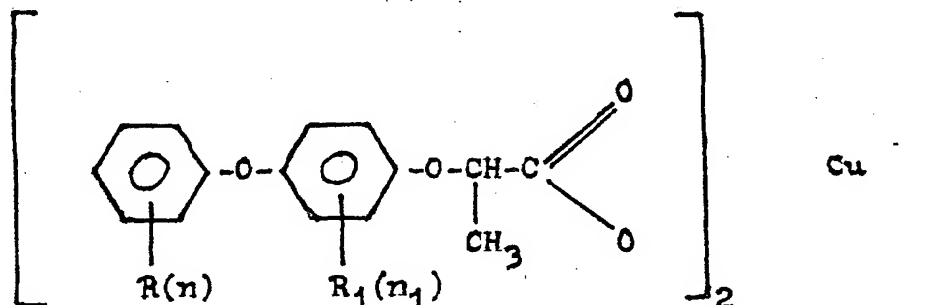
---

(55) Herbizide Mittel, wasserlösliche Kupferkomplexe, Triethanolamin, wäßriges Dimethylamin, 4-Phenoxy- $\alpha$ -phenoxypropionsäuren, Ungräser, mono- und dikotyle Kulturpflanzen, Ertragssteigerung, Ernteerleichterung, Vor- und Nachauflaufverfahren

(57) Die Erfindung betrifft neue wasserlösliche herbizide Mittel auf Basis von Kupferkomplexen. Sie enthalten Triethanolamin, wäßriges Dimethylamin und Kupferkomplexe der 4-Phenoxy- $\alpha$ -phenoxypropionsäuren. Die neuen Mittel eignen sich zur Bekämpfung von Ungräsern in mono- und dikotylen Kulturpflanzenbeständen, vorzugsweise zur Ertragssteigerung und Ernteerleichterung in Getreidekulturen, einschließlich Mais und Hafer sowie in Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhren im Vor- und Nachauflaufverfahren.

**Patentanspruch:**

Wasserlösliche herbizide Mittel auf Basis von Kupferkomplexen zur Bekämpfung von Ungräsern in mono- und dikotylen Kulturpflanzenbeständen, vorzugsweise zur Ertragssteigerung und Ernteerleichterung in Getreidekulturen, einschließlich Mais und Hafer, sowie in Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhre, im Vor- und Nachauflaufverfahren, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 30 Ma.-Anteile in % Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R = Halogen, Alkyl, Wasserstoff oder Cycloalkyl,

R<sub>1</sub> = Wasserstoff oder Halogen und

n, n<sub>1</sub> = 1, 2 oder 3 bedeuten,

40 Ma.-Anteile in % Triethanolamin und

30 Ma.-Anteile in % wäßriges Dimethylamin (25 Ma.-Anteile in %) enthalten.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel zur selektiven Bekämpfung von Ungräsern in Getreide, einschließlich Mais und Hafer, und in zweikeimblättrigen Kulturarten, z. B. Zuckerrübe, Tomate.

Die Wirkstoffe können im Vorauf- und Nachaufverfahren angewendet werden.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Aus der DD-PS 105714 sind substituierte 4-Phenoxyphenoxyalkancarbonsäuren und Derivate dieser Säuren einschließlich ihrer Alkali-, Aryl- (Aralkyl) und -ammoniumsalze bekannt. Die Wirkstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie selektiv Ungräser bekämpfen und von vielen Kulturpflanzen toleriert werden. Ihre Applikation erfolgt in den üblichen Zubereitungen (z. B. Stäubemittel, benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate u. a.). Der Nachteil dieser Verbindungen besteht in der relativ hohen Phytotoxizität bei hohen Aufwandmengen. Verbindungen, die sich von den erfindungsgemäßen Mitteln durch die Art und Stellung der Substituenten, aber auch bezüglich ihrer Anwendung unterscheiden, sind Derivate der 3-Phenoxyphenoxyalkancarbonsäuren, deren Kupfersalze auch beschrieben sind (EP 3295, DD-PS 135347). Hier besteht der Nachteil dieser Verbindungsklassen darin, daß Ungräser nur wenig oder gar nicht geschädigt werden. Bekannt sind ferner wasserlösliche Kupferkomplexe chlorierter Phenoxy-carbonsäuren zur Bekämpfung dikotyler Unkräuter (DD-PS 208533).

Ungräser werden durch diese Kupferkomplexe nicht bekämpft. Schließlich werden in der EP 39788 wasserlösliche Kupferkomplexe von Polycarbonsäuren beschrieben, die jedoch ein völlig anderes Wirkungsspektrum haben. Durch sich verändernde Bedingungen in der Landwirtschaft verändern sich zwangsläufig auch Anwendungsverfahren und Anforderungen an die Herbizide. Viele von ihnen verschleifen moralisch oder genügen nicht mehr den berechtigten, anspruchsvolleren ökologischen Forderungen. Deshalb ist eine ständige Neuentwicklung von Herbiziden notwendig, um Probleme und Mängel dieser Art zu überwinden. Die dazu notwendigen technologischen Verfahren sollen möglichst energiesparend sein und nur wenige Verfahrensstufen beinhalten.

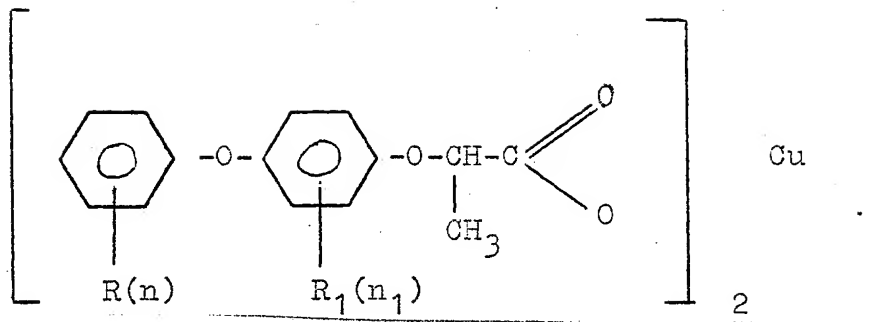
**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, wasserlösliche herbizide Mittel zu entwickeln, die sich durch hohe Selektivität, Pflanzenverträglichkeit, Umweltfreundlichkeit und leichte Herstellbarkeit auszeichnen, die Erträge steigern und die Ernte erleichtern.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, wasserlösliche, leicht applizierfähige Mittel auf Basis von Kupferkomplexen für Kulturpflanzenbestände zu entwickeln, die Ungräser gut bekämpfen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen Mittel 30 Ma.-Anteile in % Verbindungen der allgemeinen Formel



In der R = Halogen, Alkyl, Wasserstoff oder Cycloalkyl,

R<sub>1</sub> = Wasserstoff oder Halogen und

n, n<sub>1</sub> = 1, 2 oder 3 bedeuten, 40 Ma.-Anteile in % Triethanolamin und 30 Ma.-Anteile in % wäßriges Dimethylamin (25 Ma.-Anteile in %) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden hergestellt, indem man das Triethanolamin und Dimethylamin mit den Kupferverbindungen der oben angegebenen Formel bei 60° in den genannten Masseanteilen bis zur völligen Auflösung miteinander verrührt.

Die erhaltenen Wirkstoffkonzentrate können mit Wasser bis zur entsprechenden Anwendungskonzentration rückstandslos verdünnt werden.

Die neuen herbiziden Mittel wurden in Gewächshaus- und Freilandversuchen auf ihre herbiziden Eigenschaften untersucht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen wasserlöslichen herbiziden Mittel auf der Basis von Kupferkomplexen der 4-Phenoxy-α-phenoxypropionsäuren allen Anforderungen der landwirtschaftlichen Praxis wie Lagerbeständigkeit und gute Applikationsfähigkeit entsprechen, was infolge der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Derivate und Metallsalze dieser Säuren in Wasser nicht zu erwarten war. Sie besitzen eine sehr gute selektive Wirkung gegen Ungräser und können im Vor- und Nachauflauf sowohl in dikotylen als auch in monokotylen Kulturen angewendet werden.

Die neuen herbiziden Mittel wirken in Getreidekulturen wie Weizen, Roggen, Gerste sowie bei Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhren mit guter Selektivität gegen Ungräser wie z.B. Hühnerhirse, Windhalm, Weidelgras, Wiesenschwingel und Rohrglanzgras.

Überraschend wurde gefunden, daß entgegen der Anwendungsempfehlung der Hoechst AG vom März 1978 für das Standard-Präparat Diclofop-methyl eine Anwendung in Mais und Hafer des erfindungsgemäßen Mittels auch erfolgen kann, da eine Schädigung der Kulturpflanzen im Gegensatz zu Diclofop-methyl nicht erfolgt.

Die neuen herbiziden Mittel besitzen ein breiteres Wirkungsspektrum und zeigen eine überraschend bessere Pflanzenverträglichkeit im Vergleich zu ähnlichen bekannten Mitteln.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung und Anwendung der herbiziden Mittel, ohne die Erfindung jedoch einzuschränken.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Mittel werden hergestellt, indem man 40 Ma.-Anteile in % Triethanolamin und 30 Ma.-Anteile in % wäßriges Dimethylamin (25 Ma.-Anteile in %) mit den nachfolgenden Kupferverbindungen bei 60°C bis zur völligen Auflösung miteinander verrührt:

- Cu-4-(2,4-Dichlorphenoxy)-α-phenoxypropionat (I)
- Cu-4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-α-phenoxypropionat (II)
- Cu-4-(4-Brom-2,5-dichlorphenoxy)-α-phenoxypropionat (III)
- Cu-4-(3-Chlorphenoxy)-α-(3-chlorphenoxy)-propionat (IV)
- Cu-4-(2,4-Dibromphenoxy)-α-phenoxypropionat (V)
- Cu-4-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-α-phenoxypropionat (VI)
- Cu-4-(2-Cyclohexylphenoxy)-α-phenoxypropionat (VII)

Die erhaltenen, tiefblau gefärbten Wirkstoffkonzentrate können mit Wasser bis zur entsprechenden Anwendungskonzentration rückstandslos verdünnt werden.

#### Beispiel 2

Zum Nachweis der herbiziden Wirkung und der Kulturpflanzenverträglichkeit erfolgte die Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel unter Gewächshaus- und Freilandbedingungen.

Die Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit der herbiziden Mittel gegenüber Unkräutern bzw. Ungräsern und Kulturpflanzen wurde durch Bonitierung nach folgendem Schlüssel durchgeführt:

Boniturnote	Schädigung in %
1	95-100
2	85-94
3	70-84
4	55-69
5	45-54
6	30-44
7	15-29
8	5-14
9	0-4

Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche sind in den Tabellen zusammengefaßt dargestellt. Darin sind die Kupferverbindungen (I) bis (VII) in 30 Masse-Anteilen in % enthalten. Weiterhin enthalten sie 40 Masse-Anteile in % Triethanolamin und 30 Masse-Anteile in % wäßriges Dimethylamin.

Zur Prüfung auf die herbizide Wirksamkeit an Ungräsern und Unkräutern sowie Kulturpflanzenverträglichkeit wurde Diclofop-methyl als Standard mit einbezogen (VIII).

Nachstehend aufgeführte Kulturpflanzen, Ungräser und Unkräuter wurden zur Bewertung der Verträglichkeit und des Bekämpfungserfolges herangezogen:

A = Zuckerrübe	Beta vulgaris
B = Tomate	Lycopersicon lycopersicum
C = Kohlrabi	Brassica oleracea var. gongylodes
D = Möhre	Daucus carota
E = Mais	Zea mays
F = Weizen	Triticum aestivum
G = Hafer	Avena sativa
H = Wildhafer	Avena fatua
I = Hühnerhirse	Echinochloa crus-galli
K = Windhalm	Apera spica-venti
L = Weidelgras	Lolium perenne
M = Wiesenschwingel	Festuca pratensis
N = Rohrglanzgras	Phalaris arundinacea
O = Senf	Sinapis alba
P = Vogelmiere	Stellaria media
Q = Taubnessel	Lamium spp.
R = Echte Kamille	Matricaria chamomilla
S = Strandkamille	Tripleurospermum inodorum

Sie sind in den Tabellen durch Buchstaben gekennzeichnet.

#### Gewächshausversuche

In Gewächshausversuchen wurde die herbizide Wirkung an Ungräsern und Unkräutern und die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geprüft. Die Applikation der wäßrigen Wirkstoffkonzentrate erfolgte mit den jeweiligen Aufwandmengen in 600 l Wasser pro Hektar mittels Spritzpistole.

Im Voraufverfahren wurden Samen von Unkräutern und Ungräsern sowie Kulturpflanzen in Töpfen ausgesät und die Aussaaten kurz danach oberflächlich mit den erfindungsgemäßen Mitteln in verschiedenen Dosierungen versprüht. Die Endauswertung erfolgte am 28. Tag nach der Behandlung.

Die erzielten Boniturergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Im Nachaufverfahren wurden Ungräser und Unkräuter sowie Kulturpflanzen in Töpfen angezogen und nach Erreichen des Keimblatt- bis Zweiblattstadiums ebenfalls mit dem erfindungsgemäßen Mitteln in verschiedenen Dosierungen besprüht. Die Endauswertung erfolgte am 21. Tag nach der Behandlung. Die erzielten Boniturergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

**Tabelle 1**

Herbizide Wirkung und Kulturpflanzenverträglichkeit im Voraufverfahren (Gewächshausversuche)

Wirkstoff	Aufwand- menge in kg/ha AS	Kulturpflanzen								Ungräser					Unkräuter				
		A	B	C	D	E	F	G		I	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
Kontrolle		9	9	9	9	9	9	9		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	9	9	9	9	8	9	6		3	4	4	2	2	9	9	9	9	9
	1,5	8	8	9	9	7	8	6		2	2	3	2	1	9	9	9	9	8
	3,0	7	8	7	8	6	7	5		1	2	2	1	1	9	9	8	8	7
I	0,5	9	9	9	9	9	9	8		2	2	3	2	2	9	9	9	9	—
	1,5	9	9	9	9	9	9	8		2	2	2	1	1	9	9	9	9	—
	3,0	9	9	9	8	8	9	8		1	2	1	1	1	9	9	9	8	—
II	0,5	9	9	9	9	9	9	8		3	2	3	—	2	9	9	9	9	9
	1,5	9	9	9	9	8	9	8		2	1	2	—	1	9	9	9	9	8
	3,0	9	9	9	9	8	9	8		1	1	2	—	1	9	9	9	9	8
V	0,5	9	9	9	9	9	9	9		2	2	3	2	—	9	9	9	9	—
	1,5	9	9	9	9	9	9	8		1	2	2	2	—	9	9	9	9	—
	3,0	9	9	8	9	8	9	8		1	2	1	1	—	9	9	8	8	—

Die erfindungsgemäßen Wirksubstanzen I, II und V erzielten in den Aufwandmengen 0,5–3,0 kg AS/ha bei höherer Selektivität in den Kulturpflanzen Zuckerrübe, Tomate, Kohlrabi und Möhren einen besseren Bekämpfungserfolg gegen Ungräser wie der Standard (VIII).

**Tabelle 2**

Herbizide Wirksamkeit und Kulturpflanzenverträglichkeit im Nachauflaufverfahren (Gewächshausversuche)

Wirkstoff	Aufwand- menge in kg/ha AS	Kulturpflanzen							Ungräser					Unkräuter			
		A	B	C	D	E	F	G	I	K	L	M	H	O	P	Q	R
Kontrolle		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	9	9	9	9	5	9	7	2	8	2	3	—	8	9	9	8
	1,5	9	9	9	9	4	7	5	2	8	2	2	—	7	8	8	8
	3,0	8	9	9	9	2	7	3	1	8	1	1	—	6	8	8	8
I	0,5	9	9	9	9	8	9	9	2	8	2	2	—	8	9	9	8
	1,5	9	9	9	9	8	8	9	2	8	1	2	—	8	9	8	8
	3,0	9	9	9	9	8	8	9	1	8	1	1	—	7	9	8	8
V	0,5	9	9	9	9	8	9	9	2	8	2	3	—	8	9	8	8
	1,5	9	9	9	9	8	9	9	1	8	2	2	—	8	9	8	8
	3,0	9	9	9	9	8	9	9	1	8	1	1	—	7	9	8	8
II	0,5	9	9	9	9	9	9	9	2	9	2	3	—	9	9	9	9
	1,5	9	9	9	9	9	9	9	1	9	2	2	—	9	9	8	9
	3,0	9	9	9	9	8	9	8	1	8	2	1	—	8	9	8	9

Aus der Tabelle geht die bessere herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, V und II gegenüber Ungräsern bezogen auf den Standard VIII hervor. Überraschend ist die sehr gute Verträglichkeit in Mais und Hafer gegenüber der Schädigung dieser Kulturpflanzen durch den Standard Diclofop-methyl. Verdeutlicht wird ferner die sehr gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in den Kulturpflanzen Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi, Möhren und Weizen mit den Aufwandmengen 0,5–3,0 kg AS/ha.

#### Feldversuche

Die im Gewächshaus gefundenen herbiziden Aktivitäten der erfindungsgemäßen Mittel wurden in Feldversuchen in Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhren sowie in Getreide und Mais überprüft.

Die Aussaat der Kulturpflanzen erfolgte auf gut vorbereiteten Versuchsflächen der Qualität lehmiger Sand und Lehm zum pflanzenbaulich günstigsten Termin.

Die Applikation der wäßrigen Wirkstoffkonzentrate erfolgte mit den jeweiligen Aufwandmengen in 600 l Wasser pro Hektar bei der Voraufanwendung sofort bis 3 Tage nach der Aussaat der Kulturpflanzen, bei der Nachauflaufanwendung nach Überwachung des Keimblattstadiums der Kulturpflanzen.

Die Bewertung der Wirkung erfolgte getrennt nach Unkräutern/Ungräsern und Kulturpflanzen. Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln erzielten Ergebnisse sind in den Tabellen 3 bis 6 dargestellt.

**Tabelle 3**

Ergebnisse der Voraufanwendung in Freilandkulturen von Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhren auf Ungräser

Wirkstoff	Aufwandmenge in kg AS/ha	Kulturpflanzen				Ungräser		
		A	B	C	D	I	L	M
Kontrolle		9	9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	9	9	9	9	5	4	2
	1,5	9	9	9	9	2	3	1
	3,0	9	9	9	9	1	2	1
I	0,5	9	9	9	9	5	4	2
	1,5	9	9	9	9	2	3	1
	3,0	9	9	9	9	1	2	1
V	0,5	9	9	9	9	2	4	2
	1,5	9	9	9	9	2	3	2
	3,0	9	9	9	9	1	2	1
II	0,5	9	9	9	9	2	4	2
	1,5	9	9	9	9	2	2	1
	3,0	9	9	9	9	1	2	1

**Tabelle 4**

Ergebnisse der Voraufaufwendung in Freilandkulturen von Mais, Weizen und Hafer auf Ungräser

Wirkstoff	Aufwandmenge in kg AS/ha	Kulturpflanzen			Ungräser		
		E	F	G	I	L	M
Kontrolle		9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	9	9	6	5	4	2
	1,5	7	8	6	2	3	2
	3,0	6	7	5	1	3	1
I	0,5	9	9	9	4	3	2
	1,5	9	9	9	2	3	1
	3,0	9	9	9	1	2	1
V	0,5	9	9	9	2	4	2
	1,5	9	9	9	2	3	2
	3,0	9	9	9	1	2	1
II	0,5	9	9	9	2	4	2
	1,5	9	9	9	2	2	1
	3,0	9	9	9	1	2	1

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei besserer herbizider Wirkung die erfindungsgemäßen Mittel eine bessere Pflanzenverträglichkeit als die Standardverbindung VIII besitzen.

**Tabelle 5**

Ergebnisse der Nachaufaufwendung in Freilandkulturen von Zuckerrüben, Tomaten, Kohlrabi und Möhren auf Ungräser

Wirkstoff	Aufwandmenge in kg As/ha	Kulturpflanzen				Ungräser			
		A	B	C	D	I	H	L	M
Kontrolle		9	9	9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	9	9	9	9	3	3	4	4
	1,5	9	9	9	9	2	2	3	3
	3,0	8	9	9	9	1	1	2	2
I	0,5	9	9	9	9	2	2	3	3
	1,5	9	9	9	9	2	1	2	2
	3,0	9	8	9	9	1	1	1	2
V	0,5	9	9	9	9	2	3	4	4
	1,5	9	9	9	9	2	2	3	3
	3,0	9	8	9	9	1	2	3	3
II	0,5	9	9	9	9	3	2	3	3
	1,5	9	9	9	9	2	2	2	2
	3,0	9	9	9	9	1	1	1	2

Die erfindungsgemäßen Mittel sind besser im Bekämpfungserfolg und entsprechen bei der Pflanzenverträglichkeit dem Standard VIII.

**Tabelle 6**

Ergebnisse der Nachaufaufwendung in Freilandkulturen von Mais, Weizen und Hafer auf Ungräser

Wirkstoff	Aufwandmenge in kg AS/ha	Kulturpflanzen			Ungräser			
		E	F	G	I	H	L	M
Kontrolle		9	9	9	9	9	9	9
VIII	0,5	6	9	8	3	3	4	4
	1,5	5	9	7	2	2	3	3
	3,0	4	9	5	1	1	2	2
I	0,5	9	9	9	3	3	4	4
	1,5	9	9	9	2	2	4	3
	3,0	9	9	9	1	1	3	2
V	0,5	9	9	9	3	3	4	4
	1,5	9	9	9	2	3	3	3
	3,0	9	9	9	1	2	3	2
II	0,5	9	9	9	2	2	3	3
	1,5	9	9	9	1	2	2	2
	3,0	9	9	9	1	1	1	2

Besonders hervorzuheben ist im Vergleich zum Standard VIII der sehr gute Bekämpfungserfolg von Wildhafer in Hafer bei überlegener Kulturpflanzenverträglichkeit. Auch werden die erfindungsgemäßen Mittel vom Mais toleriert, wobei es zwischen den aufgeführten Verbindungen kaum Wirkunterschiede gibt.

---